

**Katalysatorextrudate auf Basis Kupferoxid und ihre Verwendung zur Hydrierung von Carbonylverbindungen**

**Beschreibung**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorformkörper, bevorzugt in Form von Extrudaten, auf Basis einer Aktivmasse enthaltend Kupferoxid und ein oxidisches Trägermaterial sowie eines Binders und ihre Verwendung in Verfahren zur Hydrierung von Carbonylverbindungen.

10

Kupferkatalysatoren haben in der chemischen Industrie einen weiten Anwendungsbe-  
reich. Insbesondere zur Hydrierung von Carbonylverbindungen wie beispielsweise  
Carbonsäureestern und -anhydriden, von Aldehyden oder Nitroverbindungen sind  
geträgerete Kupferkatalysatoren eine geeignete Wahl. Üblicherweise werden diese Ka-  
15 talsatoren in Form von Tabletten als Formkörper produziert und eingesetzt.

15

Eine Möglichkeit zur Verbesserung dieser Katalysatoren, beispielsweise hinsichtlich  
ihrer Selektivität bei Folgereaktionen, besteht darin, ihre Formkörpergeometrie und  
Porosität für die Anwendung zu optimieren. Dieser Optimierung von Katalysatortablet-  
20 ten sind jedoch Grenzen gesetzt, weil kleine, poröse Tabletten entweder keine ausrei-  
chende mechanische Stabilität mehr aufweisen oder in der Herstellung überpropor-  
tional kostenaufwändig werden.

20

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, ein optimiertes Katalysatorsystem zu  
25 finden, welches die oben genannten Nachteile der Katalysatortabletten gemäß dem  
Stand der Technik behebt. Überraschenderweise wurde gefunden, dass mittels geeig-  
neter Extrusionsverfahren und geeigneter Binder und Bindermengen auf preiswerte-  
re Art und Weise Katalysatorformkörper mit den gewünschten Eigenschaften hergestellt  
werden können.

30

Katalysatorformkörper auf Basis von extrudierten kupferhaltigen Materialien sind prin-  
zipiell in der Literatur bekannt.

35

So beschreiben Müller et al. im Journal of Catalysis, 218, 2003, S. 419-426 die Herstel-  
lung von Kupferoxid/Zinkoxid-Katalysatorextrudaten mit Aluminiumoxidhydrat als Bin-  
dermaterial, welches im fertigen Katalysator als gamma-Aluminiumoxid vorliegt. Zink-  
freie Katalysatoren, wie sie für die hier beschriebenen Anwendungen vorteilhaft sind,  
werden dort nicht beschrieben. Nachteilig an diesen Extrudaten ist ihre deutlich ver-  
minderte, aktive Oberfläche im Vergleich zum nicht extrudierten Vergleichssystem.

40

Zudem wird beim beschriebenen Typ von Extrudat die Aktivmasse des Katalysators  
(CuO/ZnO) durch den Binder ( $Al_2O_3$ ) verdünnt, was sich zusätzlich aktivitätsmindernd  
auswirken kann.

In der WO 97/34694 wird in Beispiel 22 die Herstellung von Katalysatorextrudaten aus einem cogefällten CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pulver ohne jeden weiteren Zusatz beschrieben. Die dabei erzielte mechanische Stabilität des Formkörpers sowie die Porosität sind jedoch 5 nur teilweise befriedigend. Die in den Ausführungsbeispielen erzielte Porosität entspricht lediglich derjenigen von tablettiertem Material.

Es besteht daher die Aufgabe einen Katalysator zur Verfügung zu stellen, der einfach herzustellen ist, hohe mechanische Stabilität und eine gute katalytische Aktivität insbesondere für die Hydrierung von Carbonylverbindungen aufweist. 10

Es wurde nun gefunden, dass ein Katalysatorformkörper, der als Aktivkomponenten Kupferoxid und ein oxidisches Trägermaterial und zudem einen dem Trägermaterial angepassten oxidischen Binder aufweist, bevorzugt in Form eines Extrudates technisch leicht herstellbar ist als auch zu hohen Aktivitäten und Selektivitäten sowie zu 15 einer hohen Stabilität führt.

Gegenstand ist ein Katalysatorformkörper, bevorzugt in Form eines Extrudates, der 5 bis 85 Gew.-% Kupferoxid und in der Aktivmasse und als Binder das gleiche oxidische 20 Trägermaterial aufweist.

Der erfindungsgemäße Katalysator weist als Aktivkomponente Kupferoxid, ggf. in reduzierter Form, und ein oxidisches Trägermaterial aus der Gruppe Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Siliciumdioxid, den Manganoxiden bzw. Mischungen davon auf. 25 Bevorzugt wird als Trägermaterial Aluminiumoxid verwendet, welches insbesondere als röntgenamorphes Oxid im Katalysator vorliegt. Der Katalysator kann optional eines oder mehrere weitere Metalle bzw. deren Verbindungen, vorzugsweise Oxide, aus den Gruppen 1 bis 14 (IA bis VIIIA und IB bis IVB der alten IUPAC-Nomenklatur) des Periodensystems der Elemente in Anteilen bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-% 30 enthalten. Falls der Katalysator Zinkoxid als optionales weiteres Metall enthält, liegt der Anteil an Zinkoxid bevorzugt bei < 5 Gew.-%, besonders bevorzugt < 1 Gew.-% und insbesondere < 500 ppm.

Anstelle der Oxide selbst kann die Aktivkomponente auch ganz oder teilweise geeignete Precursorverbindungen des Kupferoxids und des oxidischen Trägermaterials enthalten, beispielsweise in Form von Oxidhydraten, Hydroxiden und/oder Carbonaten. Das Kupferoxid liegt in der Aktivkomponente bevorzugt innig vermischt mit dem oxidischen Trägermaterial vor. 35

Der Anteil an Kupferoxid bzw. der Precursorverbindungen des Kupferoxids in der Aktivkomponente liegt bei mehr als 10 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 50 bis 95 Gew.-% und insbesondere bei 80 bis 90 Gew.-% (be- 40

rechnet im geglühten Zustand, d.h. bezogen auf 100 % als Metalloxid vorliegende Aktivkomponente).

Der erfindungsgemäße Katalysator weist zudem mindestens einen Binder auf. Der Binder enthält das gleiche oxidische Trägermaterial, welches auch in der Aktivkomponente vorhanden ist, oder bevorzugt einen Precursor dieses Trägermaterials. Enthält die Aktivkomponente neben Kupferoxid beispielsweise hauptsächlich Aluminiumoxid oder Precursoren davon, so enthält der Binder ebenfalls Aluminiumoxids und/oder Precursoren davon, insbesondere Aluminiumoxidhydrate, besonders bevorzugt Böhmit oder pseudo-Böhmit. Enthält die Aktivkomponente neben Kupferoxid beispielsweise hauptsächlich Siliciumoxid oder Precursoren davon, so enthält der Binder ebenfalls Siliciumoxid und/oder Precursoren davon, insbesondere Kieselsäuren, Kieselsäureester oder Ester alkylierter Kieselsäuren. Die Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysator, bei der Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxid-Precursoren als Bestandteil sowohl in der Aktivkomponente als auch im Binder enthalten sind, ist bevorzugt.

Der Anteil des Kupferoxids an der Gesamtmasse des Katalysators liegt bei 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise bei 10 bis 70 Gew.-%., besonders bevorzugt bei 40 bis 65 Gew.-%.

Der erfindungsgemäße Katalysator liegt als Extrudat vor. Dem Extrusionsansatz werden typischerweise außer den vorgenannten noch weitere Komponenten und Hilfsmittel zugesetzt. Regelmäßig werden Wasser und ggf. Säuren bzw. Basen eingesetzt. Dazu als Hilfsstoffe organische und anorganische Stoffe, die zu einer verbesserten

Verarbeitung während der Katalysatorextrusion und/oder zu einer weiteren Erhöhung der mechanischen Festigkeit und/oder zur gewünschten Porosität der Katalysatorformkörper beitragen. Derartige Hilfsmittel sind dem Fachmann bekannt; Beispiele umfassen Graphit, Stearinsäure, Kieselgel, Siloxane, Zelluloseverbindungen, Stärke, Polyolefine, Kohlenhydrate (Zucker), Wachse oder Alginate.

Die optional im Katalysator enthaltenen, weiteren Metalle bzw. deren Verbindungen, vorzugsweise Oxide, aus den Gruppen 1 bis 14 (IA bis VIIIA und IB bis IVA der alten IUPAC-Nomenklatur) des Periodensystems, können in der Aktivmasse und/oder im Binder enthalten sein und/oder dem Extrusionsansatz als weitere Komponente zugegeben werden.

Bei der bevorzugten Verwendung von Böhmit als Binder werden bevorzugt wässrige Säuren, insbesondere Ameisensäure oder Salpetersäure, dem Extrusionsansatz zugesetzt, neben ggf. Carboxymethylzellulose, Kartoffelstärke oder Stearinsäure.

Von dem im Katalysatorextrudat enthaltenen oxidischen Trägermaterial, d.h. den Materialien aus der Gruppe Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Siliciumdioxid, den Man-

ganoxiden bzw. Mischungen davon, stammen 10 bis 98 Gew.-% aus dem eingesetzten Binder, bevorzugt 15 bis 95% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-%. Entsprechend entstammen nur 2 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 85 Gew.-% und besonders bevorzugt nur 50 bis 80 Gew.-% des im Extrudat enthaltenen Trägermaterials aus der

5 Aktivkomponente (jeweils berechnet als oxidisches Trägermaterial).

Die bei der Extrusion einzusetzenden Mengenverhältnisse aus Aktivmasse und Binder ergeben sich aus der Zusammensetzung von Aktivmasse und Binder, der Zielzusammensetzung des Katalysators bzw. dem angestrebten Anteil an Trägermaterial, welches aus dem Binder resultieren soll.

10 Durch die Wahl einer Aktivkomponente mit bevorzugt hohem Anteil an Kupferoxid und dem Einsatz einer Mindestmenge an Binder, welcher das gleiche Trägermaterial wie die Aktivkomponente enthält, können gleichzeitig sehr aktive und mechanisch ausgesprochen stabile Extrudate enthalten werden. Mit der erfindungsgemäßen Herstellung wird sowohl die nachteilige Verdünnung des Katalysators durch ein in der Reaktion inerten Binderanteil vermieden, als auch durch den geeigneten Binderanteil eine hohe Festigkeit erzielt.

20 Die Aktivmassen lassen sich nach dem Fachmann bekannten Methoden herstellen. Bevorzugt sind Verfahren, bei denen das Kupferoxid fein verteilt und innig vermischt mit den anderen Bestandteilen der Aktivmasse und dem sauren Oxid anfällt. Besonders bevorzugt werden die entsprechenden Metallsalze und/oder Hydroxide aus wässriger Lösung ausgefällt, gewaschen, getrocknet und calciniert. Als Metallsalze kommen 25 beispielsweise Nitrate, Sulfate, Carbonate, Chloride, Acetate oder Oxalate in Betracht. Anschließend wird dieses Ausgangsmaterial nach bekannten Methoden zu den Formkörpern durch Extrudieren, gegebenenfalls unter Zusatz von Hilfsmitteln verarbeitet werden.

30 Die Extrudate werden durch beispielsweise Kneten oder Kollern der Ausgangsverbindungen mit dem Binder, beispielsweise Böhmit oder  $\gamma$ -Böhmit (AlOOH) erhalten und anschließend calciniert. Der Binder kann vor dem Extrudieren vorbehandelt werden. Bevorzugt geschieht dies mit Säure, wie zum Beispiel mit Ameisensäure oder Salpetersäure. Andere Hilfsmittel wie zum Beispiel Porenbildner wie Carboxymethylzellulose, Kartoffelstärke oder Stearinsäure können zusätzlich vor oder während dem Extrudieren zugegeben werden.

35 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren lassen sich in verschiedenen Extrudatformen herstellen. Beispielhaft genannt seien zylindrische Extrudate, Stern- oder Rippstränge, 40 Triloben, Hohlstränge und Wabenstränge. Die typischen Durchmesser dieser Extrudate liegen bei 0,5 bis 10 mm, bevorzugt 1 bis 6 mm, besonders bevorzugt 1,5 bis 3 mm.

Das mittlere Verhältnis von Länge zu Durchmesser liegt bei 0,2:1 bis 20:1, bevorzugt 0,7:1 bis 10:1, besonders bevorzugt 1:1 bis 5:1.

Im Anschluss an die Formgebung werden die Katalysatoren getrocknet und ggf. calciniert. Im Fall der bevorzugten Katalysatoren auf Basis von Kupferoxid und Aluminiumoxid werden bevorzugt Calcinierbedingungen gewählt, bei der das Aluminiumoxid überwiegend röntgenamorph und das Kupferoxid als feinkristalliner Tenorit vorliegt. Bevorzugt lassen sich nur <30 Gew.-%, besonders bevorzugt <20 Gew.-% und insbesondere <10 Gew.-% des Aluminiumoxids als kristalline Phase per Pulverdiffraktogramm detektieren. Übliche Calciniertemperaturen für diese bevorzugten Katalysatoren liegen bei 300 bis 800°C, bevorzugt 500 bis 700°C und besonders bevorzugt bei 550 bis 650°C bei Calcinierzeiten von 5 min bis 5 h, bevorzugt 10 min bis 2 h.

Die BET-Oberfläche der Kupferkatalysatoren beträgt im oxidischen Zustand 10 bis 400 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise 15 bis 200 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 20 bis 150 m<sup>2</sup>/g. Die Kupferoberfläche (N<sub>2</sub>O-Zersetzung) des reduzierten Katalysators beträgt im Einbauzustand > 1 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise > 3 m<sup>2</sup>/g, insbesondere > 6 m<sup>2</sup>/g Kupfer.

Der erfindungsgemäße Katalysator weist einen makroskopisch einheitlichen Strukturaufbau auf. Seine Komponenten, d.h. das Kupferoxid, das oxidische Trägermaterial und der Binder, liegen miteinander vermischt vor, wodurch der Katalysator keine großen Bereiche (im mm-Bereich) mit unterschiedlich aufgebauten Bestandteilen aufweist, wie dies beispielsweise bei Schalenkatalysatoren der Fall ist.

Auf der mikroskopischen Ebene hingegen liegt das Trägermaterial in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sowohl feindispers verteilt in der Aktivmasse vor, als auch in partikulärer Form resultierend aus dem zugesetzten Binder. Gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform bestehen 1 bis 95 %, bevorzugt 3 bis 80 % und insbesondere 5 bis 50 % des Volumens des Katalysatorformkörpers aus Trägerpartikeln, d.h. aus Partikeln mit einem Durchmesser größer als ca. 2 µm bzw. einem Volumen größer als ca. 4 µm<sup>3</sup>.

Gemäß einer bevorzugten Variante der Erfindung werden Katalysatorformkörper verwendet, die eine definierte Porosität im Bereich der großen Mesoporen bzw. kleiner Makroporen aufweisen. Diese Katalysatoren zeigen ein Porenvolumen von > 0,15 ml/g, bevorzugt > 0,20 ml/g, besonders bevorzugt > 0,30 ml/g für Porendurchmesser im Bereich 10nm bis 100nm.

Eine besondere Ausführungsform des Gegenstands der vorliegenden Erfindung ist daher ein Katalysatorformkörper, enthaltend 5 bis 85 Gew.-% Kupferoxid und ein oxidisches Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) der Formkörper ein Porenvolumen > 0,15 ml/g im Bereich der Parendurchmesser von 10nm bis 100 nm zeigt und/oder
- b) das oxidische Trägermaterial im Formkörper sowohl feindispers verteilt vorhanden ist, als auch zu einem Volumenanteil von 1 bis 95 Vol.-% des Formkörpers in partikulärer Form.

5 Bevorzugt sind in dem erfindungsgemäßen Katalysator sowohl das Porenvolumen gemäß vorstehendem Merkmal a) als auch die Struktur des Trägermaterials gemäß 10 Merkmal b) verwirklicht.

15 Die erwähnten Porositäten wurden durch Quecksilber-Intrusion nach DIN 66133 bestimmt. Es wurden die Daten im Parendurchmesserbereich von 4 nm bis 300 nm ausgewertet. Die Einstellung der erfindungsgemäßen Porosität kann nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen, beispielsweise durch Wahl der Teilchengrößenverteilung von Aktivkomponente und insbesondere derjenigen des Binders, durch die Parameter des Formgebungsverfahrens und/oder durch Art und Menge der eingesetzten Zuschlags- und Hilfsstoffe.

20 In der Anwendung als Hydrierkatalysator für Carbonylverbindungen wird der Katalysator in reduzierter, aktivierter Form eingesetzt. Die Aktivierung erfolgt mit reduzierenden Gasen, vorzugsweise Wasserstoff oder Wasserstoff/Inertgas-Gemischen, entweder vor oder nach dem Einbau in die Reaktoren, in welchen das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird. Wurde der Katalysator in oxidischer Form in den Reaktor eingebaut, 25 so kann die Aktivierung sowohl vor dem Anfahren der Anlage mit der erfindungsgemäßen Hydrierung als auch während des Anfahrens, also *in situ*, durchgeführt werden. Die separate Aktivierung vor dem Anfahren der Anlage erfolgt im allgemeinen mit reduzierenden Gasen, vorzugsweise Wasserstoff oder Wasserstoff/Inertgas-Gemischen bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise zwischen 100 und 350°C. Bei der sogenannten *in-situ*-Aktivierung erfolgt die Aktivierung beim Hochfahren der Anlage durch 30 Kontakt mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur.

35 Der erfindungsgemäße Katalysator eignet sich zur Hydrierung von Carbonylverbindungen wie z.B. Aldehyden und Ketonen zu den entsprechenden Alkoholen, wobei aliphatische und cycloaliphatische gesättigte und ungesättigte Carbonylverbindungen bevorzugt sind. Bei aromatischen Carbonylverbindungen kann es zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte durch Hydrierung des aromatischen Kerns kommen. Die Carbonylverbindungen können weitere funktionelle Gruppen wie Hydroxy- oder Aminogruppen tragen. Ungesättigte Carbonylverbindungen werden in der Regel zu den entsprechenden 40 gesättigten Alkoholen hydriert. Der Begriff "Carbonylverbindungen", wie er im Rahmen der Erfindung verwendet wird, umfasst alle Verbindungen, die eine C=O-Gruppe aufweisen, einschließlich Carbonsäuren und deren Derivaten. Selbstverständlich können

auch Gemische aus zwei oder mehr als zwei Carbonylverbindungen gemeinsam hydriert werden. Ferner kann auch die einzelne, zu hydrierende Carbonylverbindung mehr als eine Carbonylgruppe enthalten.

5 Bevorzugt wird der erfundungsgemäße Katalysator zur Hydrierung aliphatischer Aldehyde, Hydroxyaldehyde, Ketone, Säuren, Ester, Anhydride, Lactone und Zucker eingesetzt.

Bevorzugte aliphatische Aldehyde sind verzweigte und unverzweigte gesättigte  
10 und/oder ungesättigte aliphatische C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Aldehyde, wie sie beispielsweise durch Oxo-synthese aus linearen oder verzweigten Olefinen mit interner oder terminaler Doppelbindung erhältlich sind. Ferner können auch oligomere Verbindungen, die auch mehr als 30 Carbonylgruppen enthalten, hydriert werden.

15 Als Beispiel für aliphatische Aldehyde sind zu nennen:  
Formaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd, Valeraldehyd, 2-Methylbutyraldehyd, 3-Methylbutyraldehyd (Isovaleraldehyd), 2,2Dimethylpropionaldehyd (Pivalinaldehyd), Capronaldehyd, 2-Methylvaleraldehyd, 3Methylvaleraldehyd, 4-Methylvaleraldehyd, 2-Ethylbutyraldehyd, 2,2Dimethylbutyraldehyd, 3,3-Dimethylbutyraldehyd, Caprylaldehyd, Caprinaldehyd, Glutardialdehyd.

Neben den genannten kurzkettigen Aldehyden sind insbesondere auch langkettige aliphatische Aldehyde geeignet, wie sie beispielsweise durch Oxosynthese aus linearen a-Olefinen erhalten werden können.

25 Besonders bevorzugt sind Enalisierungsprodukte, wie z.B. 2-Ethylhexenal, 2Methylpentenal, 2,4-Diethyloctenal oder 2,4-Dimethylheptenal.

Bevorzugte Hydroxyaldehyde sind C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Hydroxyaldehyde, wie sie beispielsweise  
30 durch Aldolreaktion aus aliphatischen und cycloaliphatischen Aldehyden und Ketonen mit sich selbst oder Formaldehyd zugänglich sind. Beispiele sind 3-Hydroxypropanal, Dimethyloethanal, Trimethyloethanal (Pentaerythrital), 3-Hydroxybutanal (Acetaldo), 3-Hydroxy-2-ethylhexanal (Butyraldo), 3-Hydroxy-2methylpentanal (Propienaldo), 2-Methylopropanal, 2,2-Dimethylopropanal, 3-Hydroxy-2-methylbutanal, 3-Hydroxypentanal, 2-Methylobutanal, 2,2-Dimethylobutanal, Hydroxypivalinaldehyd. Besonders bevorzugt sind Hydroxypivalinaldehyd (HPA) und Dimethylobutanal (DMB).

40 Bevorzugte Ketone sind Aceton, Butanon, 2-Pantan, 3-Pantan, 2-Hexanon, 3-Hexanon, Cyclohexanon, Isophoron, Methylisobutylketon, Mesityloxid, Acetophenon, Propiophenon, Benzophenon, Benzalaceton, Dibenzalaceton, Benzalacetophenon; 2,3-Butandion, 2,4-Pentandion, 2,5-Hexandion und 5-Methylvinylketon.

Darüber hinaus können Carbonsäuren und Derivate davon, vorzugsweise solche mit 1-20 C-Atomen umgesetzt werden. Insbesonders sind die folgenden zu nennen:

Carbonsäuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, n-Valeriansäure, Trimethylsäure ("Pivalinsäure"), Capronsäure, Önanth-

5 säure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearin-  
säure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, Linolensäure,  
Cyclohexancarbonsäure, Benzoesäure, Phenylessigsäure, o-Toluylsäure, m-Toluy-  
säure, p-Toluylsäure, o-Chlorbenzoësäure, p-Chlorbenzoësäure, o-Nitrobenzoësäure,  
10 p-Mitrobenzoësäure, Salicylsäure, p-Hydroxybenzoësäure, Anthranilsäure, p-Amino-  
benzoësäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pi-  
melinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure,  
Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure;

15 Carbonsäureester, wie z.B. die C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylester der oben genannten Carbonsäuren,  
insbesondere Methylformiat, Essigester, Buttersäurebutylester, Terephthalsäuredi-  
methylester, Adipinsäuredimethylester, Maleinsäuredimethylester, (Meth)acrylsäure-  
methylester, Butyrolacton, Caprolacton und Polycarbonsäureester, wie z.B. Polyacryl-  
und Polymethacrylsäureester und deren Copolymeren und Polyester, wie z.B. Poly-  
methylmethacrylat, Terephthalsäureester und andere technische Kunststoffe;

20 Fette;

Carbonsäureanhydride, wie z.B. die Anhydride der oben genannten Carbonsäuren,  
insbesondere Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Benzoesäureanhydrid und  
25 Maleinsäureanhydrid,

Carbonsäureamide, wie z.B. Formamid, Acetamid, Propionamid, Stearamid, Tere-  
phthalsäureamid.

30 Ferner können auch Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Milch-, Äpfel-, Wein- oder Zitro-  
nensäure, oder Aminosäuren, wie z.B. Glycin, Alanin, Prolin und Arginin, und Peptide  
umgesetzt werden.

35 Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Hydrierung von Es-  
tern, Anhydriden, Aldehyden und Hydroxyaldehyden eingesetzt.

40 Die zu hydrierende Carbonylverbindung kann dem Hydrierungsreaktor allein oder als  
Gemisch mit dem Produkt der Hydrierungsreaktion zugeführt werden, wobei dies in  
unverdünnter Form oder unter Verwendung von zusätzlichem Lösungsmittel gesche-  
hen kann. Als zusätzliches Lösungsmittel eignen sich insbesondere Wasser, Alkohole  
wie Methanol, Ethanol und der Alkohol, der unter den Reaktionsbedingungen entsteht.

Bevorzugte Lösungsmittel sind Wasser, THF, NMP, sowie Ether, wie z.B. Dimethyl-, Diethylether, MTBE, besonders bevorzugt ist Wasser.

Die Hydrierung von unter Reaktionsbedingungen flüssigen Edukten führt man sowohl

5 in Sumpf- als auch in Riesel Fahrweise, wobei jeweils bevorzugt in Kreislauf Fahrweise gearbeitet wird, im allgemeinen bei einer Temperatur von 50 bis 250°C, bevorzugt bei 70 bis 200°C, besonders bevorzugt bei 100 bis 140°C und einem Druck von 15 bis 250 bar, bevorzugt 20 bis 200 bar, besonders bevorzugt 25 bis 100 bar durch. Gas-phasenhydrierungen werden üblicherweise bei Temperaturen von 120 bis 350°C, bevorzugt 180 bis 300°C und einem Druck von 1 bis 100 bar, bevorzugt 1 bis 60 bar und insbesondere von 2 bis 20 bar durchgeführt.

10

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren besitzen im allgemeinen eine ausreichende Standzeit. Für den Fall, dass die Aktivität und/oder Selektivität des Katalysa-

15 tors dennoch im Laufe ihrer Betriebszeit sinken sollte, kann dieser durch dem Fachmann bekannte Maßnahmen regeneriert werden. Hierzu zählt vorzugsweise eine reduktive Behandlung des Katalysators im Wasserstoffstrom bei erhöhter Temperatur. Gegebenenfalls kann der reduktiven Behandlung eine oxidative vorausgehen. Hierbei wird die Katalysator schüttung mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasge-  
20 misch, beispielsweise Luft, bei erhöhter Temperatur durchströmt. Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Katalysatoren mit geeigneten Lösungsmitteln zu spülen.

Mit dem Hydrierverfahren unter Verwendung des erfindungsgemäß werden hohe Um-  
sätze und Selektivitäten erzielt, und die Katalysatoren weisen eine hohe chemische

25 Stabilität in Gegenwart des Reaktionsgemisches auf. Die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren weisen sowohl im oxidischen als auch im reduzierten Zustand eine deutlich höhere mechanische Stabilität, wodurch sich das erfindungsgemäß Verfahren durch eine besondere Wirtschaftlichkeit auszeichnet.

30 Die Erfindung wird in den nachstehenden Beispielen näher erläutert.

#### Messung BET-Oberfläche

Die Bestimmung der BET-Oberflächen wurde durch Adsorption von N<sub>2</sub> entsprechend DIN 66131 vorgenommen.

35 Messung der Schneidhärte  
Die Messung der Schneidhärte wurde wie folgt durchgeführt:  
25 zufällig ausgewählte, optisch rissfreie Extrudate werden nacheinander durch eine Schneide von 0,3 mm Stärke mit zunehmender Kraft belastet, bis das jeweilige Extrudat durchtrennt ist. Die dazu benötigte Kraft ist die Schneidhärte N.  
40

**Beispiel 1****Herstellung einer erfindungsgemäßen Aktivmasse**

5 In einem beheizbaren und mit Rührwerk ausgestatteten Fälltopf werden 1,5 l Wasser vorgelegt und auf 80°C erwärmt. In dieses Fällgefäß werden im Verlauf einer Stunde eine Metallsalzlösung bestehend aus 877 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O und 551 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O in 2000 ml Wasser und gleichzeitig Sodalösung (20 gew.-%ig) unter Rühren zudosiert. Die Sodadosierung wird so gewählt, dass sich im Fällgefäß ein pH-10 Wert von 6 einstellt. Nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung wird weiter Soda-lösung zudosiert, bis im Fällgefäß ein pH-Wert von 8 erreicht ist und weitere 15 min bei diesem pH-Wert gerührt. Der Gesamtverbrauch an Sodalösung liegt bei 3,7 kg. Die gebildete Suspension wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser kein Nitrat (< 25 ppm) mehr enthält. Das Produkt wird bei ca. 120°C 15 getrocknet. Die so hergestellte Aktivmasse enthält gerechnet als Oxide rund 80 Gew.-% CuO und 20 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Herstellung der Extrudate**

20 133 g Böhmit (Typ Versal 250, Fa.Sasol) wird in einem Mix-Muller mit Ameisensäure (30 gew.-%ig) angeätzt, mit der getrockneten Aktivmasse vermischt und nach Zugabe von 233 ml Wasser intensiv vermischt. Anschließend wird die Knetmasse zu Strängen mit einem Durchmesser von 2 mm und einer mittleren Länge von 8 mm extrudiert. Die Stränge werden anschließend bei ca. 120°C getrocknet und bei 600°C calciniert. Die 25 Katalysatorextrudate enthalten gerechnet als Oxid rund 65 Gew.-% CuO und 35 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ca. 54% des oxidischen Trägermaterials Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Katalysator entstammen aus dem Binder.

Die wichtigsten Katalysatoreigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

30 Hydrierung von Maleinsäureanhydrid (MSA) zu Mischungen aus Tetrahydrofuran (THF) und gamma-Butyrolacton (GBL) am erfindungsgemäßen Katalysator  
Vor Reaktionsbeginn wird der Katalysator einer Wasserstoffbehandlung unterzogen.  
35 Hierzu wird der Reaktor auf 180°C temperiert und der Katalysator während der in Tabelle 1 angegebenen Zeit mit dem jeweils angegebenen Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff bei Atmosphärendruck reduziert.

Tabelle 1

Zeit (Minuten)	Wasserstoff (Ni/h)	Stickstoff (Ni/h)
120	50	950
30	100	900
30	500	500

Anschließend wird der Katalysator 1 h bei 280°C mit 200 Ni/h Wasserstoff behandelt.

5 Für die Durchführung der Hydrierung wird aufgeschmolzene MSA im Gegenstrom auf einen bei 245°C betriebenen und mit Wasserstoff durchströmten Verdampfer gepumpt. Der Gasstrom aus Wasserstoff und MSA gelangt in den mit einem Gemisch aus 70 ml Katalysator und 70 ml Glasringen gefüllten, temperierten Reaktor (Durchmesser 27 mm); der gasförmige Reaktoraustrag wird gaschromatographisch quantitativ analysiert.

10 Die Betriebsparameter und Versuchsergebnisse sind Tabelle 3 zu entnehmen.

### Beispiel 2

#### Herstellung einer erfindungsgemäßen Aktivmasse

15 In einem beheizbaren und mit Rührwerk ausgestatteten Fälltopf werden 1,5 l Wasser vorgelegt und auf 80°C erwärmt. In dieses Fällgefäß werden im Verlauf einer Stunde eine Metallsalzlösung bestehend aus 877g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O und 1410g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O in 2000 ml Wasser und gleichzeitig Sodalösung (20 gew.-%ig) unter 20 Röhren zudosiert. Die Sodadosierung wird so gewählt, dass sich im Fällgefäß ein pH-Wert von 6 einstellt. Nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung wird weiter Sodalösung zudosiert, bis im Fällgefäß ein pH-Wert von 8 erreicht ist und weitere 15 min bei diesem pH-Wert gerührt. Der Gesamtverbrauch an Sodalösung liegt bei 4,4 kg. Die gebildete Suspension wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende 25 Waschwasser kein Nitrat (< 25 ppm) mehr enthält. Das Produkt wird bei ca. 120°C getrocknet. Die so hergestellte Aktivmasse enthält gerechnet als Oxide rund 61 Gew.-% CuO und 39 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Herstellung der Extrudate

30 160 g Böhmit (Typ Versal 250, Fa.Sasol)-wird in einem Mix-Muller mit Ameisensäure (30 gew.-%ig) angeätzt, mit der getrockneten Aktivmasse vermischt und nach Zugabe von 327 ml Wasser intensiv vermischt. Anschließend wird die Knetmasse zu Strängen mit einem Durchmesser von 2 mm und einer mittleren Länge von 8 mm extrudiert. Die 35 Stränge werden anschließend bei ca. 120°C getrocknet und bei 600°C calciniert. Die Katalysatorextrudate enthalten gerechnet als Oxid rund 50 Gew.-% CuO und

50 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ca. 36% des oxidischen Trägermaterials  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Katalysator entstammen aus dem Binder.

5 Die wichtigsten Katalysatoreigenschaften sind in der Tabelle 2 zusammengefasst. Die Ergebnisse eines Hydrierexperiments entsprechend Beispiel 1 zeigt Tabelle 3, eine elektronenmikroskopische Abbildung des Katalysatorstrangs nach Reduktion und Reoxidation zeigt Abb. 1.

#### Vergleichsbeispiel 1

10

##### Herstellung der Extrudate

88,7g Böhmit (Versal 250, Fa. Sasol) werden in einem Laborkneter mit Ameisensäure (30 gew.-%ig) angeätzt, mit 83,4 g basischen Kupfercarbonat (Malachit; Cu-  
15  $\text{CO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; Fa. Aldrich) vermischt und nach Zugabe von 80 ml Wasser intensiv vermischt. Anschließend wird die Knetmasse zu Strängen mit einem Durchmesser von 2 mm und einer mittleren Länge von 8 mm verstrangt. Die Stränge werden anschließend bei ca. 120°C getrocknet und bei 600°C calciniert. Die Extrudate enthalten 50 Gew.-% CuO und 50 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Aktivmasse enthält bei diesem Beispiel  
20 keinen Trägeranteil; der Träger stammt damit ausschließlich aus dem eingesetzten Binder.

25 Die wichtigsten Katalysatoreigenschaften sind in der Tabelle 2 zusammengefasst. Die Ergebnisse eines Hydrierexperiments unter Verwendung des nicht-erfindungsgemäßen Katalysators V1 entsprechend Beispiel 1 zeigt Tabelle 3.

Tabelle 2: Zusammenstellung der Katalysatordaten

Beispiel	Litergewicht [g/l]	Schneidhärte [N]	Durchmesser [mm]	BET [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]	
					gesamt	Für D=10-100nm
1	906	25	1,7	104	0,31	0,24
2	790	20	1,7	121	0,48	0,36
V 1	620	11	1,8	155	0,59	0,13

Tabelle 3: Zusammenstellung der Hydrierergebnisse

Bsp.	p [bar]	T Hotspot [°C]	Belastung [kg MSA / Kat * h]	GHSV [1/h]	C (MSA) im Feed [Vol.-%]	U (MSA) [mol-%]	S (BSA) [mol-%]	S (THF) [mol-%]	S (GBL) [mol-%]	S (BuOH) [mol-%]
1	10	250	0,15	2800	1,25	100	0,7	51,6	45,8	0,3
2	10	250	0,17	3200	1,25	100	1,5	49,3	47,6	0,1
V 1	10	250	0,03	700	1,15	100	60,6	1,0	32,4	0

GHSV Gas hourly Space Velocity = Volumenstrom des Reaktionsgases bei Normbedingungen bezogen auf das Katalysatorenvolumen

U  
Umsatz

S  
Selektivität

Wie deutlich zu erkennen ist, zeigen die erfundungsgemäß<sup>en</sup>en Katalysatoren hervorragende Selektivitäten zu den Wertprodukten THF und GBL. Der Vergleichskatalysator liefert trotz drastisch geringerer Belastung immer noch hohe Mengen an Bernsteinsäureanhydrid (BSA), ist also in seiner Aktivität deutlich reduziert.

Abbildung 1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Katalysatorstrangs gemäß Beispiel 2 (Aufnahme der RückstreuElektronen eines Schliffs; Ausschnitt der Abb. ca. 170x170  $\mu\text{m}^2$ ). In den dunklen Bereichen wird mittels EPMA-Analyse praktisch ausschließlich Aluminium detektiert (bei dieser RE-Darstellung erscheinen Bereiche höherer Dichte, z.B. bedingt durch einen hohen Kupferanteil, heller); in den anderen Bereichen findet sich sowohl Aluminium als auch Kupfer. Eine Flächenauswertung der dunklen Partikel ergibt einen Anteil an partikulärem Aluminiumoxid in dieser Probe von ca. 18 %; unter der Annahme, dass der Schliff für die Probe repräsentativ ist, entspricht dies auch ca. 18 Vol.-% partikulärem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im gesamten Katalysatorstrang.

## Patentansprüche

1. Katalysatorformkörper, der 5 bis 85 Gew.-% Kupferoxid und in der Aktivmasse und als Binder das gleiche oxidische Trägermaterial aufweist.

5

2. Katalysatorformkörper nach Anspruch 1, enthaltend 5 bis 85 Gew.-% Kupferoxid und ein oxidisches Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass

10 a) der Formkörper ein Porenvolumen > 0,15 ml/g im Bereich der Poredurchmesser von 10nm bis 100 nm zeigt und/oder

b) das oxidische Trägermaterial im Formkörper sowohl feindispers verteilt vorhanden ist, als auch zu einem Volumenanteil von 1 bis 95 Vol.-% des Formkörpers in partikulärer Form, vorliegt.

15

3. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er die Merkmale a) und b) aufweist.

20 4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als oxidisches Trägermaterial Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Siliciumoxid, Manganoxid oder deren Mischungen verwendet werden.

5. Katalysator nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das oxidische Trägermaterial  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist.

25

6. Katalysator nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorwiegend als röntgenamorphes Material vorliegt.

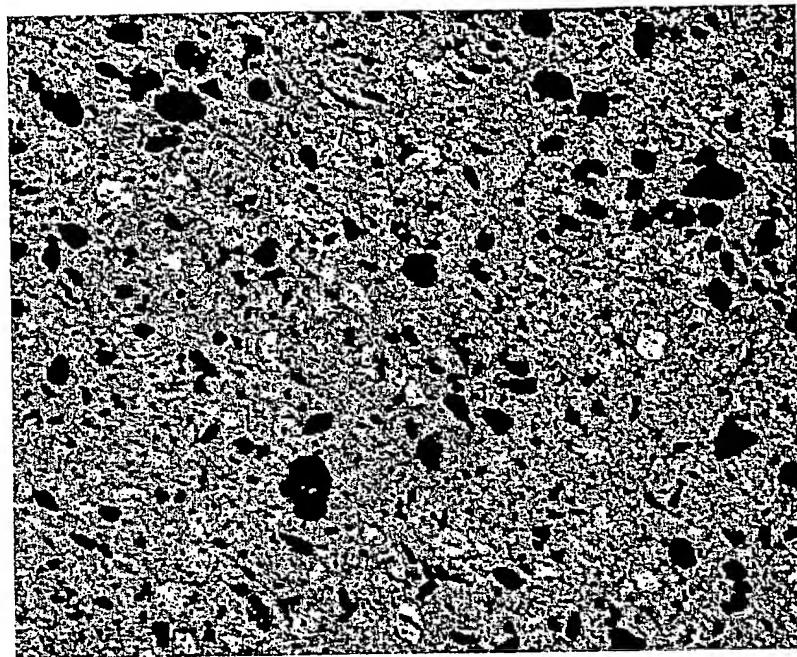
30 7. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Extrudat handelt.

35 8. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Aktivkomponente enthaltend 10 bis 98 Gew.-% Kupferoxid und ein oxidisches Trägermaterial mit einem Binder, enthaltend das gleiche Trägermaterial oder einen Precursor davon vermischt und zu Formkörpern verformt wird.

40 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an oxidischem Trägermaterial im Katalysator zu 10 bis 98 Gew.-% aus dem eingesetzten Binder entstammt.

10. Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Hydrierung von Carbonylverbindungen.
11. Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Gasphasenhydrierung von Maleinsäureanhydrid.

Abb. 1:



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013809

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J23/72 B01J37/00 C07D307/08 C07D315/00 C07C29/136

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07D C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 228 803 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 7 August 2002 (2002-08-07) claims 1-10 example 1	1-9
X	US 4 423 155 A (BELL ET AL) 27 December 1983 (1983-12-27) examples 1,3-6 column 4, line 33 - line 43	1-10
X	DE 23 32 906 A1 (KAO SOAP CO., LTD., TOKIO) 4 April 1974 (1974-04-04) the whole document	1-3,7-11

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## "A" Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

8 April 2005

18/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/013809

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97/34694 A (MALLINCKRODT CHEMICAL, INC; CHEN, JIAPING) 25 September 1997 (1997-09-25) cited in the application the whole document -----	1-11
A	US 4 666 879 A (KELLY ET AL) 19 May 1987 (1987-05-19) -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013809

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1228803	A	07-08-2002	DE	10104226 A1		01-08-2002
			EP	1228803 A1		07-08-2002
			US	2002145226 A1		10-10-2002
US 4423155	A	27-12-1983	AU	541066 B2		13-12-1984
			AU	7810381 A		26-08-1982
			BR	8200763 A		21-12-1982
			CA	1175032 A1		25-09-1984
			CS	234042 B2		14-03-1985
			DE	3201155 A1		28-10-1982
			GB	2093365 A ,B		02-09-1982
			IN	163223 A1		27-08-1988
			IN	155465 A1		02-02-1985
			JP	57156041 A		27-09-1982
			MX	159440 A		09-06-1989
			MY	38386 A		31-12-1986
			NO	814296 A ,B ,		23-08-1982
			NZ	199035 A		28-09-1984
			PL	235149 A1		13-09-1982
			SG	69285 G		02-05-1986
			ZA	8108124 A		27-07-1983
DE 2332906	A1	04-04-1974	JP	49049953 A		15-05-1974
			US	3894054 A		08-07-1975
WO 9734694	A	25-09-1997	AU	733025 B2		03-05-2001
			AU	2586797 A		10-10-1997
			CA	2250132 A1		25-09-1997
			EP	1240941 A2		18-09-2002
			EP	0888185 A1		07-01-1999
			JP	2000507155 T		13-06-2000
			KR	2000048863 A		25-07-2000
			WO	9734694 A1		25-09-1997
			US	6455464 B1		24-09-2002
			US	2003069457 A1		10-04-2003
US 4666879	A	19-05-1987		NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013809

A. KLASSEFIZIERTUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J23/72 B01J37/00 C07D307/08 C07D315/00 C07C29/136

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01J C07D C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 228 803 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 7. August 2002 (2002-08-07) Ansprüche 1-10 Beispiel 1 -----	1-9
X	US 4 423 155 A (BELL ET AL) 27. Dezember 1983 (1983-12-27) Beispiele 1,3-6 Spalte 4, Zeile 33 - Zeile 43 -----	1-10
X	DE 23 32 906 A1 (KAO SOAP CO., LTD., TOKIO) 4. April 1974 (1974-04-04) das ganze Dokument ----- -/-	1-3, 7-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- <sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

8. April 2005

18/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zuurdeeg, B

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013809

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97/34694 A (MALLINCKRODT CHEMICAL, INC; CHEN, JIAPING) 25. September 1997 (1997-09-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-11
A	US 4 666 879 A (KELLY ET AL) 19. Mai 1987 (1987-05-19) -----	

## INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013809

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1228803	A	07-08-2002	DE	10104226 A1		01-08-2002
			EP	1228803 A1		07-08-2002
			US	2002145226 A1		10-10-2002
US 4423155	A	27-12-1983	AU	541066 B2		13-12-1984
			AU	7810381 A		26-08-1982
			BR	8200763 A		21-12-1982
			CA	1175032 A1		25-09-1984
			CS	234042 B2		14-03-1985
			DE	3201155 A1		28-10-1982
			GB	2093365 A , B		02-09-1982
			IN	163223 A1		27-08-1988
			IN	155465 A1		02-02-1985
			JP	57156041 A		27-09-1982
			MX	159440 A		09-06-1989
			MY	38386 A		31-12-1986
			NO	814296 A , B,		23-08-1982
			NZ	199035 A		28-09-1984
			PL	235149 A1		13-09-1982
			SG	69285 G		02-05-1986
			ZA	8108124 A		27-07-1983
DE 2332906	A1	04-04-1974	JP	49049953 A		15-05-1974
			US	3894054 A		08-07-1975
WO 9734694	A	25-09-1997	AU	733025 B2		03-05-2001
			AU	2586797 A		10-10-1997
			CA	2250132 A1		25-09-1997
			EP	1240941 A2		18-09-2002
			EP	0888185 A1		07-01-1999
			JP	2000507155 T		13-06-2000
			KR	2000048863 A		25-07-2000
			WO	9734694 A1		25-09-1997
			US	6455464 B1		24-09-2002
			US	2003069457 A1		10-04-2003
US 4666879	A	19-05-1987	KEINE			